

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204370

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C09K 15/34
C11B 5/00
// B01F 17/36

(21)Application number : 11-201476

(71)Applicant : NONG SIM CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1999

(72)Inventor : JAE-FUUN KIM
KIM JONG-HAN
WOO-SUK KANG
CHEOL-JIN PARK

(30)Priority

Priority number : 98 9859868 Priority date : 29.12.1998 Priority country : KR

(54) PRODUCTION OF OIL-SOLUBLE ANTIOXIDANT USING EXTRACT OF GREEN TEA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an oil-soluble natural antioxidant capable of imparting oil solubility to an extract of green tea by using the extract of green tea having much excellent antioxidizing power than that of tocopherol in spite of having much more excellent competitive ability than tocopherol in terms of cost as a raw material.

SOLUTION: This method comprises (a) a stage for dissolving powder of extract of green tea having ≥ 80 wt.% polyphenol content in water, ethanol, propylene glycol or glycerol and (b) a stage for emulsifying the dissolved extract of green tea by successively adding an emulsifying agent (A) having 3.5-4.0 HLB value, an emulsifying agent (B) having 3.0-3.5 HLB value and an emulsifying agent (C) having ≤ 5.2 HLB value to the dissolved extract of green tea.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-204370

(P2000-204370A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 15/34

C 0 9 K 15/34

C 1 1 B 5/00

C 1 1 B 5/00

// B 0 1 F 17/36

B 0 1 F 17/36

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-201476

(71) 出願人 599100110

(22) 出願日 平成11年7月15日 (1999.7.15)

ノン・シム・カンパニー・リミテッド

大韓民国 156-010 ソウル, ドンジャク
ーク, シンダエバン・ドン, 370

(31) 優先権主張番号 1 9 9 8 - 5 9 8 6 8

(72) 発明者 ジャエフーン・キム

(32) 優先日 平成10年12月29日 (1998.12.29)

大韓民国 158-755 ソウル, ヤンチェオ
ンーク, モクードン, モクドン・アパート
メント 514-703

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 緑茶抽出物を用いた油溶性抗酸化剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 緑茶抽出物に油溶性を与え、価格的にもトコフェロールに比べて優れた競争力を有しながら、抗酸化力は遥かに優れた緑茶抽出物を原料とする油溶性天然抗酸化剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 (イ) ポリフェノールの含量が80 wt %以上の緑茶抽出物粉末を、水、エタノール、プロピレングリコール又はグリセロールに溶解する段階; (ロ) 溶解された緑茶抽出物に、HLB値がそれぞれ3.5~4.0、3.0~3.5、2以下である乳化剤(A)、(B)、(C)を順次的に加えながら乳化する段階を含んでなる油溶性抗酸化剤の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(イ)ポリフェノールの含量が80wt %以上の緑茶抽出物粉末を、水、エタノール、プロピレングリコール又はグリセロールに溶解する段階;

(ロ)溶解された緑茶抽出物に、HLB値がそれぞれ3.5~4.0、3.0~3.5、2以下である乳化剤(A)、(B)、(C)を順次的に加えながら乳化する段階を含んでなる油性酸化剤の製造方法。

【請求項2】前記(イ)段階で、前記緑茶抽出物が5~50%(w/w)濃度となるように溶解することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】前記(ロ)段階に用いられる乳化剤(A)が、グリセリンモノオレイン酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】前記(ロ)段階に用いられる乳化剤(A)が、前記(イ)段階で得られた緑茶抽出物溶液100重量部を基準に70~150重量部用いられることを特徴とする請求項1又は3記載の方法。

【請求項5】前記(ロ)段階に用いられる乳化剤(B)が、グリセリンモノステアリン酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】前記(ロ)段階に用いられる乳化剤(B)が、前記(イ)段階で得られた緑茶抽出物溶液100重量部を基準に1~5重量部用いられることを特徴とする請求項1又は5記載の方法。

【請求項7】前記(ロ)段階に用いられる乳化剤(C)が、ポリグリセリンポリリシノール酸塩であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】前記(ロ)段階に用いられる乳化剤(C)が、前記(イ)段階で得られた緑茶抽出物溶液100重量部を基準に70~200重量部用いられることを特徴とする請求項1又は7記載の方法。

【請求項9】請求項1~8のいずれかに記載の方法により製造された油性酸化剤を含む油脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、緑茶の生理的機能性を含む油性酸化剤の製造に関し、より詳細には、緑茶抽出物を適切な溶媒に溶解した後、HLB値の異なる乳化剤を順次用いて乳化する段階を含んでなる油性酸化剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】BHA(butylated hydroxyanisole)、BHT(butylated hydroxytoluene)、TBHQ(tertiary butylhydroquinone)等を含む合成酸化剤等は、優れた酸化力を有するが、安全性に関する論争や消費者等が天然物を好む傾向があるために、特に、韓国国内での使用は極めてわずかである。天然酸化剤として用いられるトコフェロールやローズマリーエキス等は、合成酸化剤に比べ高価であり酸化力も劣るのみならず、原料によ

る酸化力の偏差が甚だしく、又、特有の強い香りの為、使用が制限されている。

【0003】緑茶の主要成分と知られているカテキン(catechin)類等は、それらの分子構造にフェノール基を複数有しているが、これは、食用油脂において酸化力を示す基本構造である。緑茶は、エピカテキン、エピカテキン没食子酸塩、エピガロカテキン、エピガロカテキン没食子酸塩等の主要ポリフェノール成分を含むものであることが報告されているが(Antony, J.I.X. and Shankaranyana, M.L.: Polyphenols of Green Tea, IFI No. 5, 47, 1997)、これらは全て優れた酸化力を示すものであることが知られている。

【0004】緑茶抽出物の製造に関する特許としては、主に高純度の緑茶抽出物の製造と抽出溶媒の選択性を用いて、ポリフェノール含量は高めながら、カフェイン含量を減らす方法等に関するものが主流になっている。

【0005】天然酸化剤として最も多用されているトコフェロールは、植物油に対してはその添加効果が明確に示されておらず、又、一定添加濃度以上ではむしろ酸化促進剤として働く等、望ましくない効果を表すこともある。

【0006】緑茶抽出物の中には、上述のように、優れた酸化成分等が含まれているが、水溶性である為、これを油脂に添加した場合、混濁になり、不均一に分布するので、一貫した酸化効果の発現を期待し難い。

【0007】

【発明が解決すべき課題】従って、本発明の目的は、緑茶抽出物に油性性を与え、価格的にもトコフェロールに比べて優れた競争力を有しながら、酸化力は遥かに優れた緑茶抽出物を原料とする油性酸化剤の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この為、本発明によれば、

(イ)ポリフェノールの含量が80wt %以上の緑茶抽出物粉末を、水、エタノール、プロピレングリコール又はグリセロールに溶解する段階;

(ロ)溶解した緑茶抽出物に、HLB値がそれぞれ3.5~4.0、3.0~3.5、2以下である乳化剤(A)、(B)、(C)を順次的に加えながら乳化する段階を含んでなる油性酸化剤の製造方法が提供される。

【0009】本発明を具体的に説明すれば次の通りである。

第1の段階(原料準備段階)

緑茶の葉からの有効成分の抽出は、水やエタノール等の溶媒を用い、通常の方法にて行うことができる。例えば、緑茶の葉に、体積比で3~5倍の溶媒を加え、常温~50℃程度に維持しながら2~4時間攪拌抽出して抽出液を得る。抽出液は、濾過後、遠心分離により残渣を完全除去した後、減圧濃縮機で水分含量15~30%ま

で濃縮した後、真空乾燥機又は噴霧乾燥機で乾燥し粉末を作る。緑茶抽出物の純度を示すポリフェノール含量は、抽出粉末の中、80 wt %以上のものが望ましい。ポリフェノールの含量が80 wt %より低い場合には、ポリフェノール成分以外の他の副成分等の影響で、乳化過程が非常に複雑になり、乳化液の安定性も劣るのみならず、最終乳化液に加わるポリフェノールの濃度が低くなるので、十分な抗酸化効果が得られない。

【0010】第2の段階(溶解段階)

前記の段階で、粉末に製造された緑茶抽出物は水溶性成分である為、これを油脂に添加して使う油性抗酸化剤として用いる為には、乳化過程を介し、その相を変化させなければならず、乳化段階に入る前に、粉末に製造された緑茶抽出物を、適切な溶媒に溶解すべきである。

【0011】溶媒としては、水、エタノール、プロピレングリコール又はグリセロール等を用いることができるが、この中、エタノール、プロピレングリコール、グリセロールが特に望ましい。この時、緑茶抽出物の溶解濃度は、最終乳化製品の特性に応じて異なるが、一般的に~50 % (w/w) まで溶解させる。50 %以上の濃度においては、粘度が急上昇する為、溶解させ難く、50 %濃度では抗酸化力が発揮されない。粉末化した抽出物のバルク比重が小さい為、徐々に溶解しなければならず、この際、溶解温度は50 ~ 60 °Cが適当である。

第3の段階(乳化段階)

の乳化剤を混合して用いれば、乳化において分子間引力により会合することができる。従って、本発明の安定した乳化組成物を製造するために、HLB値が3.5~4.0、3.0~3.5、2以下順次的に加えながら、

HLB値が3.5
酸、ステアリ

モノー脂肪
する為に

ない

液の

ら

2) 2次乳化

2次乳化においては、1次乳化で用いた乳化剤よりHLB値がもう少し低い乳化剤を用いるのが望ましい。特に、HLB値が3.0~3.5の乳化剤(B)を用いるのが望ましく、例えば、グリセリンモノステアリン酸エステル、HLB値を前記範囲に合わせた蔗糖脂肪酸エステル等を用いることができる。

【0014】2次乳化剤は、固体状の乳化剤であるので、過量が添加される場合、安定された乳化液から徐々に分離され、結晶にて析出される虞がある。従って、2次乳化剤は、緑茶抽出物溶液100重量部に対し1~5重量部加えるのが望ましく、1次乳化過程と同様な方法にて乳化する。

3) 3次乳化

2次乳化が完了された乳化液に、HLB値が2以下の3次乳化剤(C)を加え、徐々に加えながら高速攪拌し、乳化過程を完了する。3次乳化の条件は、1次、2次乳化の時と同様にすることができる。

【0015】3次乳化剤としては、ポリグリセリンポリリシノール酸塩(ポリグリセリン縮合リシノール酸エステル)、HLB値を前記範囲に合わせた蔗糖脂肪酸エステル等を、緑茶抽出物溶液100重量部を基準として70~200重量部用いるのが望ましい。ポリグリセリンポリリシノール酸塩は、高粘性の液体として親油性が強い為、本発明のようなW/O乳化に特に適当である。

【0016】本発明では、乳化段階の進行につれHLB値の低い乳化剤を用い、最終的に、油脂に均一に混合できる安定したW/O形態のエマルジョンが得られる。得られたエマルジョンは、当初、緑茶抽出物原料が有していた抗酸化成分を有効に含むので、油脂、精油(essential oil)等、油性材料の抗酸化剤として有用に用いることができる。

【0017】以下、本発明の具体的な実施例は、次の通りである。これらの実施例は、単に本発明を例示する為のもので、本発明はこれらに限られない。

【0018】

【実施例】実施例1

(1) 緑茶抽出物の製造の段階

粉碎した緑茶[大韓民国、(株)太平洋、商品名“雪緑茶(万寿)”]100gを95 v/v%エタノール400 mlに溶解し、50 ± 5 °Cにて4時間の間、攪拌抽出した後、抽出物を濾過し、濃縮し真空乾燥し、緑茶抽出物の粉末9g(ポリフェノール含量88.6%)を得た。

【0019】同様な方法にて、水又は水と95 v/v%エタノールとの混合溶液で抽出し、緑茶抽出物粉末を製造した。

(2) ポリフェノール含量の測定の試験)ポリフェノール含量は、緑茶抽出物試料の粉末0.1gを蒸留水に溶かして、100 mlを取り、この液1 mlを25 ml体積のフラスコに入れ、ここに4 mlの蒸留水と5 mlの錫酸鉄試

液(硫酸第1鉄7水化物0.1gと、錫酸カリウムナトリウム0.5gを蒸留水に溶かして100mlとした溶液)を加え、磷酸塩緩衝溶液(pH7.5)で25mlにした後、分光光度計を用いて540nmにおいて光学密度を測定し、次の如く計算して決定した。

【0020】茶ポリフェノール%=(A×3.0×100/M×(1-W)×1000)×100

3.0: 茶ポリフェノールの吸光係数(mg/25ml)

A: 吸光度

M: 試料重量(g)

W: 試料の水分含量(%)

その結果を表1に示した。

【0021】(抗酸化力試験)緑茶抽出粉末の抗酸化力を

表1

抽出溶媒による抗酸化力の比較

抽出溶媒(wt%)	ポリフェノール含量(wt%)	AI
水100%	92.4%	1.66
水50%+エタノール50%	89.7%	1.63
エタノール100%	88.6%	1.60
* エタノールは95v/v%		

【0024】表1より明らかなように、抽出溶媒として水、エタノール、又はこれらの混合物(5:5v/v)を用いた場合、得られた緑茶抽出物のポリフェノール含量、抗酸化指数に大きな差がなく、全て本発明の油性抗酸化剤の製造に用いることができた。

【0025】(抽出温度及び時間による固形分の含量の

表2

抽出溶媒	抽出温度	抽出時間	固形分の含量(%)
エタノール (95v/v%)	40℃	2時間	3.84
		4時間	3.92
		8時間	4.10
	50℃	2時間	3.91
		4時間	4.11
		8時間	4.14
	60℃	2時間	3.94
		4時間	4.12
		8時間	4.14

【0027】抽出温度及び時間は、50℃以上及び4時間以上の条件で抽出した場合と、40℃にて2時間抽出した場合の抽出歩留まり(抽出液の固形分の含量の比率)が0.3%程度しか差異がないことに鑑みて、50℃以下、4時間以下ならば、十分な抽出がなされることが判断された。

(2) 溶解及び乳化段階

前段階にて得られた緑茶抽出粉末40gを、60gのプロピレングリコールに溶解させ溶液化し、溶液100gに対し107gのグリセリンモノオレイン酸エステルを加え、70℃にて20分間、高速攪拌器(Polytron PT 3000, Switzerland)を用い、7,000~10,000rpmの速度

大豆油を基質にしOSI (Oxidative Stability Instrument)を用いて測定した。

【0022】大豆油に緑茶抽出粉末を200ppm濃度に加え、試料油脂を用意した。試料油脂5gを試験管に入れ、100℃に維持される加熱ブロックにて、温度を保持しながら5.0±0.5psiの圧力で空気を注入し、揮発性酸化生成物等を50mlの蒸留水に捕集して、抽出物の添加の有無による蒸留水の電気伝導度の変化で誘導期間を算出した後、その比率を抗酸化指数(AI: antioxidant Index)として示し、下記の表1に現した。

【0023】

【表1】

測定)下記表2におけるように、抽出溶媒としてエタノールを用い、抽出温度及び抽出時間を変えて抽出を行った。

【0026】

【表2】

で攪拌しながら、十分に乳化させた後、再びこの混合乳化液に3gのグリセリンモノステアリン酸エステルを追加し、同一条件下で10分間乳化させた。乳化が完了された後、再びポリグリセリンポリリシノール酸塩115gを加え、同一条件下で10分間乳化させた。乳化が完了されたエマルジョンにおける緑茶抽出物の含量は、12.3wt%であった。

【0028】この乳化液の大豆油とパーム油とに対する抗酸化力を、前記の方法にて測定し、その結果を表3及び表4に示した。

【0029】

【表3】

表3

緑茶抽出物乳化液の大豆油に対する濃度別の抗酸化効果

濃度 (ppm)		0	200	400	600	800	1000
緑茶抽出物乳化液 (実施例1)	AI	1.00	1.28	1.60	1.72	1.97	2.02
	OSI 時間(100℃)	16.2	20.75	25.9	27.85	31.9	32.65
トコフェロール	AI	1.00	1.10	1.12	1.25	1.24	1.21
	OSI 時間(100℃)	16.2	17.8	18.1	20.3	20.1	19.6
トコフェロール: E-Mix 60(Eisai 社、日本)							

【0030】

【表4】

表4

緑茶抽出物乳化液のバーム油に対する濃度別の抗酸化効果

濃度 (ppm)		0	200	400	600	800	1000
緑茶抽出物乳化液 (実施例1)	AI	1.00	1.33	1.42	1.58	1.69	1.81
	OSI 時間(100℃)	12.8	17.0	18.2	20.2	21.6	23.2
トコフェロール	AI	1.00	1.15	1.16	1.17	1.18	1.17
	OSI 時間(100℃)	12.8	14.7	14.8	15.0	15.1	15.0
トコフェロール: E-Mix 60(Eisai 社、日本)							

【0031】実施例2

実施例1で得られた緑茶抽出粉末30gを、60gのプロピレングリコールに溶解し、この溶液90gに対し115gのグリセリンモノオレイン酸エステルを加え、高速攪拌器を用いて7,000~9,000rpmで65℃にて20分間、十分乳化させた後、再びこの混合乳化液に2gのグリセリンモノステアリン酸エステルを追加に添加し、同一条件にて20分間乳化させた。乳化が完了すれ

ば、ポリグリセリンポリリシノール酸塩を150g添加し、同一条件で20分間乳化させた。乳化が完了されたエマルジョンにおける緑茶抽出物の含量は8.4wt%であり、この乳化液の抗酸化力を測定し、その結果を表5に示した。

【0032】

【表5】

表5

緑茶抽出物乳化液の大豆油に対する濃度別の抗酸化効果

濃度 (ppm)		0	200	400	600	800	1000
緑茶抽出物乳化液 (実施例2)	AI	1.00	1.20	1.48	1.53	1.65	1.87
	OSI 時間(100℃)	16.2	19.4	24.0	24.8	26.7	30.3
トコフェロール	AI	1.00	1.10	1.12	1.25	1.24	1.21
	OSI 時間(100℃)	16.2	17.8	18.1	20.3	20.1	19.6
トコフェロール: E-Mix 60(Eisai 社、日本)							

【0033】実施例3

実施例1で得られた緑茶抽出粉末30gをエタノール(95%)85gを55℃まで加熱しながら溶解し、この溶液115gに対して90gのグリセリンモノステアリン酸エステルを加え、高速攪拌器を用い、7,000~10,000rpmにて65℃を越えないように温度調節しながら、20分間十分乳化させた。この乳化液に5gの蔗糖脂肪酸エステル(HLB=3)を添加し、同一条件にて10分間攪拌

し、再びポリグリセリンポリリシノール酸塩90gを添加し、25分間更に攪拌した。乳化が完了されたエマルジョンにおける緑茶抽出物の含量は10.0wt%であり、この乳化液の抗酸化力を測定し、その結果を表6、7に示した。

【0034】

【表6】

表6

緑茶抽出物乳化液の大豆油に対する濃度別の抗酸化効果

濃度 (ppm)		0	200	400	600	800	1000
緑茶抽出物乳化液 (実施例3)	AI	1.00	1.25	1.51	1.61	1.86	1.91
	OSI 時間(100℃)	16.2	20.3	24.5	26.1	30.2	31.0
トコフェロール	AI	1.00	1.10	1.12	1.25	1.24	1.21
	OSI 時間(100℃)	16.2	17.8	18.1	20.3	20.1	19.6
トコフェロール: E-Mix 60(Eisai 社、日本)							

【0035】

【表7】

表7

緑茶抽出物乳化液のパーム油に対する濃度別の抗酸化効果

濃度 (ppm)		0	200	400	600	800	1000
緑茶抽出物乳化液 (実施例3)	AI	1.00	1.24	1.36	1.47	1.65	1.75
	OSI 時間(100℃)	12.8	15.9	17.4	18.8	21.1	22.4
トコフェロール	AI	1.00	1.15	1.16	1.17	1.18	1.17
	OSI 時間(100℃)	12.8	14.7	14.8	15.0	15.1	15.0
トコフェロール: E-Mix 60(Eisai 社、日本)							

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、トコフェロールに比べ
価格的に優れた競争力を有しながら、抗酸化力は遥かに

優れた緑茶抽出物を原料とした油溶性の天然抗酸化剤を
得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・ハン・キム

大韓民国 437- 080 キュンギド, ユイ
ワンシティ, ナエソーンドン, ジュコ
ン・アパートメント 28- 502

(72)発明者 ウー・スク・カン

大韓民国 430- 013 キュンギド, アン
ヤンシティ, マナンク, アンヤン 3
ドン, 767-1, スングウオン・アパー
トメント 106- 601

(72)発明者 チェオルジン・パク

大韓民国 422- 470 キュンギド, スウ
オンシティ, パルダルク, ヨウントン
ドン, ジュコン・アパートメント 842
- 1601

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.